

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60174933 A

(43) Date of publication of application: 09 . 09 . 85

(51) Int. Cl

G01N 21/41  
G01N 21/00

(21) Application number: 59030242

(22) Date of filing: 22 . 02 . 84

(71) Applicant: HITACHI LTD

(72) Inventor:  
FUJIMORI HARUO  
KOMORI ITARU  
HORIKAU TOYOHICO  
KITAMORI TAKEHIKO

## (54) HYDROGEN FLUORIDE GAS ANALYZER

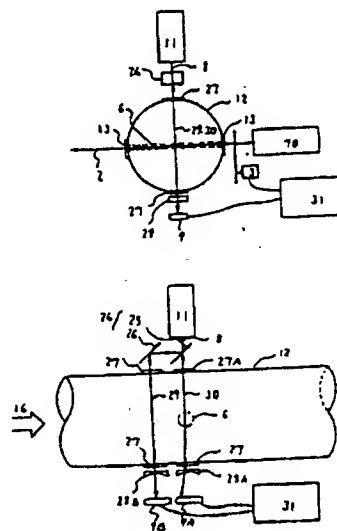
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To analyze the concn. of HF in  $UF_6$ -gas with good accuracy, by separating probe laser beam into analytical beam and reference beam and allowing only the analytical beam to pass the hot lens region of excited HF while detecting refractive spectral diffractions of both beams.

**CONSTITUTION:** A gaseous mixture of  $UF_6$  and HF is flowed to piping 12 from the direction shown by the arrow 16 while HF laser beam is transmitted from a transmitter 70 to excite HF-gas. Further, HeNe laser is transmitted from a probe laser transmitter 11 and separated into analytical beam 30 and reference beam 29 by a slit 24 to be transmitted to the piping 12. The HF-molecule excited at this time is deexcited in a non-radiant manner to generate a hot lens region 6. In this case, the analytical beam 30 receives the fluctuation of the gaseous mixture and the effect of the hot lens region 6 and reaches a beam receiver 9A while refracted. Because the reference beam 29 is not passed through the hot lens region 6, it receives only the fluctuation of the gaseous mixture to reach a beam receiver 9B. Therefore, by setting off gas fluctuations by detecting the refractive spectral diffractions of the

beam receivers 9A, 9B, HF in the  $UF_6$ -gas can be analyzed with good accuracy.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&amp;Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-174933

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>G 01 N 21/41  
21/00

識別記号

庁内整理番号

7458-2G  
A-7458-2G

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 フッ化水素ガス分析装置

⑯ 特 願 昭59-30242

⑰ 出 願 昭59(1984)2月22日

⑱ 発 明 者 藤 森 治 男 日 立 市 森 山 町 1168 番 地 株 式 会 社 日 立 製 作 所 エ ネ ル ギ ー 研 究 所 内  
⑱ 発 明 者 小 森 至 日 立 市 森 山 町 1168 番 地 株 式 会 社 日 立 製 作 所 エ ネ ル ギ ー 研 究 所 内  
⑱ 発 明 者 堀 川 豊 彦 日 立 市 森 山 町 1168 番 地 株 式 会 社 日 立 製 作 所 エ ネ ル ギ ー 研 究 所 内  
⑱ 発 明 者 北 森 武 彦 日 立 市 森 山 町 1168 番 地 株 式 会 社 日 立 製 作 所 エ ネ ル ギ ー 研 究 所 内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 日 立 製 作 所 東 京 都 千 代 田 区 神 田 駿 河 台 4 丁 目 6 番 地  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 高 橋 明 夫 外 2 名

## 明 細 書

発明の名称 フッ化水素ガス分析装置

## 特許請求の範囲

1. フッ化水素を含む六フッ化ウランガスが流れる配管内にフッ化水素レーザを照射する手段と、プローブレザを発生する手段と、前記フッ化水素レーザの照射により前記配管内に生じる熱レンズ領域を通過させるべく前記プローブレザを導く第1光学手段と、前記熱レンズ領域以外の前記配管内の領域を通過させるべく前記プローブレザを導く第2光学手段と、前記第1光学手段によつて導かれ前記熱レンズ領域を通過した前記プローブレザ及び前記第2光学手段によつて導かれ前記熱レンズ領域以外の領域を通過した前記プローブレザに基づいてフッ化水素の濃度を測定する手段とからなるフッ化水素分析装置。

## 発明の詳細な説明

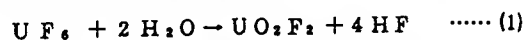
## 〔発明の利用分野〕

本発明は、フッ化水素(HF)ガス分析装置に係り、六フッ化ウラン(UF<sub>6</sub>)ガス中に不純物

として不可避免的に存在する微量HFガスの配管内濃度をオンライン分析するに好適なHFガス分析装置に関する。

## 〔発明の背景〕

UF<sub>6</sub>ガス取扱いプラントにおいては、配管内に不可避免的にHFガスが微量存在する。その理由は、UF<sub>6</sub>ガスがH<sub>2</sub>Oが存在すると直ちに次式の反応を生ずるためである。



UF<sub>6</sub>ガス自体も腐食性ガスであるが、HFガスはそれを上回る高腐食性ガスであり、その濃度を常時モニターすることはプラント信頼性の面で必須である。また、(1)式よりわかるように、プラント配管割れ等の事故があつた場合、HFガス濃度は急激に上昇するので、HFガス濃度の過渡的变化をモニターすることは事故検出につながる。以上のように、UF<sub>6</sub>ガス取扱いプラントにおいては、配管内のHFガス濃度の定常時の値及び過渡的变化をオンラインで常時モニターすることは、ともにプラント信頼性の面から不可欠である。

UF。ガス中のHFガス濃度分析の従来例としては、ガスクロマトグラフ (A. G. Hamlin, et al., Anal. Chem., 35, 2037 (1963)), 質量分析 (八野耕明他, 日本原子力学会 昭和47年年会, 予稿集A7, (1972)), 及び赤外吸収分光 (大和田謙他, 日本原子力学会誌, 17, 77 (1975)) などがある。ガスクロマトグラフは耐食性、特にカラムの耐食性がオンライン計測で問題になるのに加えて、カラムを通る

配管系をプラント配管に別途設置しなければならず、カラムを通つたUF。ガスを常時排気する必要がある。UF。ガスが核燃料物質であるのに加えて、排気時点で(1)式に従つて直ちに高腐食性のHFガスを発生するので、このHFガスの排気処理が問題となる。ガスクロマトグラフでは、さらにHFガス濃度の過渡変化を追えるまでの応答性がないことも問題である。質量分析の場合も、やはり耐食性が問題であり、特にイオン源寿命のためオンライン使用に適さない。加えてガスクロマトグラフと同じく分析用の配管と排気系と応答性の

問題がある。一方、赤外吸収分光の場合は、光をプローブするため、プラント配管外から分光することにより耐食性の問題を回避でき、また、応答性も充分である。しかし、検出限界が大きく (0.5~1 Torr, 大和田他、前記原子力学会誌) 実用に供し得ない問題点がある。

以上のような各技術は、配管内を流れるHFガス濃度の定常時のモニター及び過渡的变化の常時モニターには利用できない。

また、赤外吸収分光の利点を持ち合わせ、かつ検出限界も光音響分光と同程度にすぐれているものに、熱レンズ屈折分光 (A. C. Boccara et al., Appl. Phys. Lett. 36, 130 (1980)) がある。この原理を第1図を用いて簡単に示す。励起光源1からの励起光2の強度をチョツパ3を用いて変調し、レンズ4を通して試料5の分析対象箇所に照射する。試料5の励起光吸収により発生した熱が、チョツパ3による励起光2の変調に同期して試料周辺に伝わり熱レンズ領域6を形成する。そのため、試料近傍を通るプローブレザー

光8からのプローブレザー光8が、やはりチョツパ3の変調に同期して屈折する。この屈折量を位置検出器または複数の光検出器などのプローブ光受光器9で計測する。屈折量は試料中の分析対象分子あるいは原子の濃度と定量的に結びつくので、定量分析ができる。また、光音響法と同様に、励起光3の吸収を直接測定しないので、散乱等の影響はなく、励起光強度を上げるほど感度が増す等の利点を持ち、その検出感度は光音響と同程度にすぐれている。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、UF。ガス流れのゆらぎの影響を除去した熱レンズ屈折分光でHFガス濃度を精度良く分析できるHFガス分析装置を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、プローブレザー光をビームスプリッターを介してガス中の熱レンズ領域の外側と内側とに通過せしめて、ガスの流れのゆらぎに基づく

効果による屈折が加わつたプローブレザー光の変位とに分離し、これら変位を屈折光学素子を用いて増幅して計測することにより、上記ガスの流れのゆらぎに基づく変位を有効に相殺する方法を用い、UF。ガス取扱いプラントの配管内の定常時および又は過渡時のHFガス濃度を常時オンライン分析できるHFガス分析を達成したものである。

第2、3図に示す装置構成で基礎検討を行つた。第2図は分析部を配管断面方向から見た図、第3図は横方向から見た図である。励起光源としてはHFレーザー10を、プローブレザーとしてはHeNeレーザー11を用いた。また配管12に設けた励起光2及びプローブレザー光8の透過領域にはCaF<sub>2</sub>窓13を利用した。プローブ光受光器には2個の受光素子を接続した接合型受光器14を用い、その検出強度をチョツパ3と同期させたロックインアンプ15を用いて計測し、プローブレザー光8の屈折量を求めた。以上の構成

た。配管12には以下のようにUF<sub>6</sub>ガスとHFガスとの混合ガス16を流した。実験に用いたガス流れの構成は第4図に示すもので点線で囲んだ分析箇所17に第2図及び第3図に示した分析系を設置した。配管12へ導入するUF<sub>6</sub>ガスはUF<sub>6</sub>ガスボンベ18より供給する。HFガス濃度はH<sub>2</sub>Oタンク19を用い、蒸気圧と(1)式を用いて設定した。これらのガスを循環ポンプ20により配管12内に循環させた。事前の準備としては、配管12内壁をUF<sub>6</sub>ガスとHFガスに充分ばく露して、反応及び吸着量を飽和させてから実験を行つた。準備段階で用いたガスは液体テツ素トラップ21及びNaFトラップ22を通して排気ポンプ23により排気した。実験結果を第5図及び第6図に示す。これらはUF<sub>6</sub>圧力10 Torr、HF圧力 $8 \times 10^{-4}$  Torr及び $0.8 \times 10^{-3}$  Torrの場合のものである。第5図は循環ポンプ20を駆動した場合の結果であり、HF圧力が10倍異つても、同様の信号を与えることがわかつた。一方、第6図は循環ポンプ20を停止して、従来実

験室規模で実施されている気体封入セルでの実験と同様の条件にした場合の結果を示すものであり、HF圧力(すなわち濃度)依存した信号が得られることがわかつた。すなわち、第5図の結果は、ガス流れのゆらぎに基づくものであることがわかつた。さらに循環ポンプ20を駆動した状態でUF<sub>6</sub>ガスボンベ18のバルブ24を開けて配管12内にUF<sub>6</sub>ガスを導入したところ、第7図のように圧力変動の影響が現れることがわかつた。

以上の結果から、熱レンズ屈折分光は、第2図及び第3図の構成では、UF<sub>6</sub>ガス取扱いプラントの配管内HF分析へは適用できないことがわかつた。

本発明は、以上のような検討結果に基づいてなされたものであり、その実施例を以下に示す。

#### 〔発明の実施例〕

本発明の好適な一実施例の構成を第8図及び第9図に示す。第8図は配管12の断面方向、第9図は横方向から見た図である。励起光源にはHFレーザー発信器10を用いる。HFレーザー発信

器10はHF分子固有の光吸収線に対応するレーザー光を出すので励起効率が良いばかりでなく、UF<sub>6</sub>ガスあるいはN<sub>2</sub>ガスなど他のガスの吸収波長と合致しない利点を持つている。ブローブレーザー8を得る手段としては出力が安定していて長寿命のHeNeレーザー発信器11を用いる。励起光2を透過する配管部には、HF分子の赤外吸収域に吸収帯を持たず、かつ耐UF<sub>6</sub>性、耐HF性にすぐれたCaF<sub>2</sub>の単結晶の窓13を用いる。またブローブレーザー光8のビームスプリッター24は、ハーフミラー25とミラー26より構成される。ブローブレーザー光8を透過する配管部にはフッ素コーティングして耐UF<sub>6</sub>性、耐HF性を持たせたガラス窓27A及び27Bを用いる。ブローブレーザー光8の屈折量を増幅する屈折光学素子には凹レンズ28A及び28Bを用いる。ブローブ光受光器には位置検出器9A及び9Bを用いる。位置検出器としては通常的光ダイオードアレイ等(位置分解能 $\sim 10 \mu\text{m}$ )で充分である。励起光2はチョップ3によりその強度を周

期的に変調されて、CaF<sub>2</sub>窓13を通つて配管12内を流れるUF<sub>6</sub>とHFの混合ガス16に照射される。励起光2を吸収して励起されたHF分子が無輻射的に脱励起するために、熱レンズ領域6が、励起光2の通過領域に形成される。ブローブレーザー光8はビームスプリッター24により2本のビームに分離され、一方は熱レンズ領域6の内側を、一方は外側を、それぞれフッ素コーティングガラス窓27A及び27Bを通して通過する。熱レンズ領域6を通らないブローブレーザー光(以下参照ビーム29)は混合ガス16のゆらぎを受けて多少偏向し、凹レンズ28Bでその偏向を拡大されて位置検出器9Bによりその変位を検出する。一方、熱レンズ領域6を通るブローブレーザー光(以下分析ビーム30)は上記混合ガスのゆらぎに加えて、熱レンズ効果による屈折のため励起光2の変調と同期して偏向し、凹レンズ28Aを通つて位置検出器9Aによりその変位を検出する。位置検出器9A及び9Bからの信号はデータ処理回路31で処理され、分析ビーム30

の変位から参照ビーム29の変位を差引いて混合ガス16の流れの影響を除去し、混合ガス中のHFガスの励起光2の吸収に基づく屈折量のみを取り出す。なお、配管12とデータ処理回路31以外は、防護台に設置する。第8図及び第9図の装置構成を、前述した第4図のガスループに設置して実験したところ、第10図及び第11図に示す結果を得た。第10図はUF<sub>4</sub> 10 Torr、HF 1×10<sup>-3</sup> Torr及び1×10<sup>-4</sup> Torrを循環させた場合の結果で、ガスを循環させない場合の分析結果(第11図)と良い一致を示した。第12図は、第4図のガスループにおけるH<sub>2</sub>Oタンク19のバルブ24を開けてH<sub>2</sub>Oを瞬間的に配管12の内部に導入してブラント事故を模擬した場合の結果を示したものである。この結果から、本実施例では過渡時のHFガス分析も可能であることがわかった。なお、以上の実験において、分析ビーム30自体の検出信号はやはり第5～7図と同様であつた。

以上のように本実施例によれば、HFレーザー

を満たす範囲で接近している必要がある。さらに本実施例が前実施例と異なる点は、励起光2の配管12からの出口を設けていない点である。この場合、配管内壁での励起光散乱の影響が考えられるが、通常の配管の場合、内壁は充分あらため励起光2は等方的に散乱されて空間密度は弱まるので、参照ビーム29及び分析ビーム30への散乱光35の影響は無視できる。

以上、本実施例によれば、励起光2の出口を設けず、さらに他の励起光2及び参照ビーム29と分析ビーム30の透過領域にフッ素コーティングプラスチック窓34を用いることにより、配管12の分析部分から内部のUF<sub>4</sub>及びHFガスがもれる事故の生じる危険性を減少させて、HFガス分析できる利点を持つ。なお、本実施例の変形として、励起光2と参照ビーム29及び分析ビーム30とは必ずしも直交する必要はないので、フッ素コーティングプラスチック窓を共用して配管12内部にこれらレーザー光を入射させることも

10とCaF<sub>2</sub>窓13との組み合わせでHFガス分子を効率良くかつ選択的に励起して、配管内を流れるUF<sub>4</sub>。ガス中の定常時及び過渡時のHFガス濃度をオンラインで分析できる利点を持つ。

次に本発明の他の実施例を第13図を使つて説明する。この図は配管断面方向から見た図である。励起光源には、HFレーザー発信器10と同一波長領域で発振するFセンタレーザー発信器32を用いる。プローブレーザーには、HeNeレーザー発信器11と同様に出力が安定しているArレーザー33を用いる。また配管12の励起光2及び参照ビーム29と分析ビーム30の透過領域に割れにくいフッ素コーティングプラスチック窓34を用いる。28A及び28Bは凹レンズの屈折光学素子、9A、9Bは位置検出器である。参照ビーム29は必ずしも分析ビーム30の真直上流の位置(第8、9図)である必要はない(第13図で参照ビーム29と分析ビーム30は同一紙面上にない)。ただし、もちろん前実施例においても本実施例においても、両ビーム29、30は上記条件

次に本発明のさらに他の実施例を第15図を用いて説明する。本実施例はフーリエ変換分光を適用したものであり、励起光源としては白色赤外光源35を用いる。ここからの励起光2はスプリッター36で分けられ、ミラー駆動モーター37で駆動される移動ミラー38と固定ミラー39までの光路差に応じて干渉光40となり、レンズ4で配管12内部に焦点を結び熱レンズ領域6を生成する。プローブレーザーからの参照ビーム29と分析ビーム30の役割はこれまで示した他の実施例と同じである。移動ミラー38が設定範囲を移動し終ると、データ処理回路31内部で高速フーリエ変換して配管12内部を流れるガスの吸収スペクトルを求める。必要に応じて、以上の動作をくり返してスペクトルを集積し、精度向上を達成することができる。9は位置検出器で、28は凹レンズの屈折光学素子である。

以上のように本実施例によれば、赤外吸収スペクトルを測定できるので、UF<sub>4</sub>。ガス取扱いプラ

他の不純物ガスも同時に分析できる利点がある。

次に本発明のさらに他の実施例を第16図を用いて説明する。本実施例では参照ビーム29及び分析ビーム30の位置検出器9側の配管12の透過領域にフッ素コーティングプリズム41を設けたことに特徴がある。したがって別途、他の実施例のように屈折光学素子を設ける必要がない。なお、プリズムのかわりに凹レンズでもかまわない。第16図では省略したが、励起光源やチョッパ等の構成は他の実施例と同じである。

以上のように本実施例によれば、配管12の透過領域に屈折機能を持たせることにより、屈折光学素子を別途設けなくとも、参照ビーム29及び分析ビーム30の変位を拡大して計測が可能で、U.F.ガスプラント配管内のH.F.ガスを分析できる利点がある。

本実施例に類似した実施例として第17図の構成も可能である。すなわち、フッ素コーティングプリズム41と同様に、混合ガス16に接する面をフッ素コーティングして耐食性を持たせたフッ

定常的な変位としては計測精度が悪いため、周期的に熱レンズ領域を生成し、熱レンズ効果の有無による変化として従来計測している。しかしながら第12図に示すような、過渡時のH.F.濃度変化の検出手段に限定すると、定常励起でも有効である。

以上のように本実施例によれば、励起光2のチョッパを用いることなく、したがってデータ処理回路31にロックイン機構を設けることなく、U.F.ガス取扱いプラント配管内のH.F.ガス濃度の過渡的变化を検出し、プラント異常検出に利用できるH.F.ガス分析装置を提供できる。

次に本発明のさらに他の実施例を第19図により説明する。本実施例では、配管12の上流及び下流側にベロー43を設けたことを特徴とする。上記ベロー43を設けることにより、配管12の分析に係る部分のプラント運転に基づく振動を減少させ、分析への影響を防ぐことができる。励起光源、ブローブレーザー、チョッパ、ブローブ光受光器等は防振台上に配するか、または配管

素コーティングビームスプリッター42を用いることにより、ブローブレーザー光8の透過窓とビームスプリッターとを別途設ける必要がなくなる利点がある。なお、第17図においては、第16図と同様、励起光源やチョッパ等の構成は省略してある。ビームスプリッター42としては第17図に示した構造のプリズムに限らない。

次に本発明のさらに他の実施例を第18図により説明する。本実施例の特徴はこれまで示した他の実施例と異なり、チョッパを用いない点にある。すなわち励起光2の強度は周期的に変調されることなく配管12内部に照射されるので、熱レンズ領域6は定常的に存在し、したがって分析ビーム30は周期的に屈折することはない。原理的には、気体を対象とした熱レンズ屈折分光は、光音響分光と異なり、周期的励起を必要としない。なぜなら気体の場合、被励起分子が次々と入れ替わるため、定常的に励起光2を照射しても熱レンズ効果は変化しないためである。ただし、熱レンズ効果による分析ビーム30の屈折量が減少するため

12に一体化して接続して振動の影響を除去することができる。なお、第19図において、フッ素コーティングビームスプリッター42の具体的な形状は省略してある。また、参照ビーム29は励起光2と同一平面上になく、熱レンズ領域6を通過しない点は第13～15、18図と同様である。

以上、本実施例によれば、プラント配管12の振動をベロー43を用いることにより減少せしめ、振動の影響を除去して配管内のH.F.ガスを分析できる利点がある。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、ブローブレーザー光を分析ビームと参照ビームとに分離してそれぞれ熱レンズ領域の内側と外側を通過させるとともに、これらビームの変位を屈折光学素子を使つて拡大することにより、配管内ガス流れのゆらぎに基づく分析ビーム及び参照ビームの変位を有効に相殺できるので、U.F.ガス取扱いプラント配管内を流れるU.F.ガス中のH.F.濃度濃度の定常時及び/又は過渡時の値を分析できるH.F.ガス分析装置を提供できる。

本発明では、励起光とプローブレーザー光の透過窓さえあれば、プラント配管の任意箇所でもHF分析ができる。

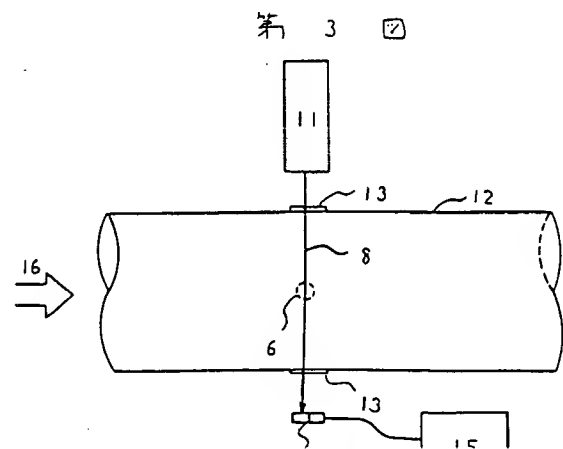
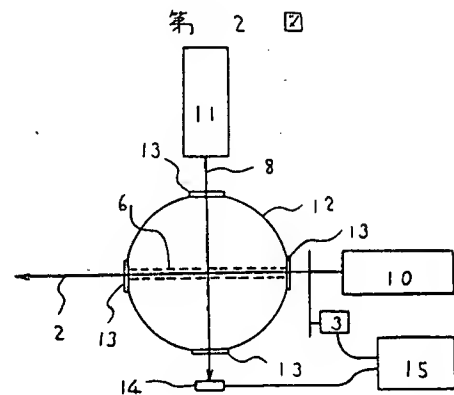
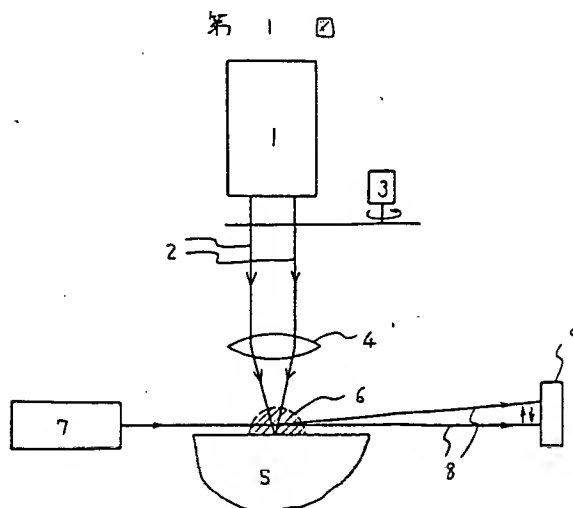
図面の簡単な説明

第1図は熱レンズ屈折分光の原理を説明する図、第2及び3図は、熱レンズ屈折分光の基礎実験装置の概略図、第4図は上記実験のガスループ構成の略図、第5～7図は上記実験の結果、第8、9図は本発明の一実施例の構成を示す図で、第10～12図は第8、9図の構成による実験結果、第13図は他の実施例の構成を、第14図はその変形例を示す図、第15図、第16図はそれぞれさらに他の実施例の構成を示す図で、第17図は第16図の実施例の変形例、第18及び19図は、それぞれさらに他の実施例の構成を示す図、である。

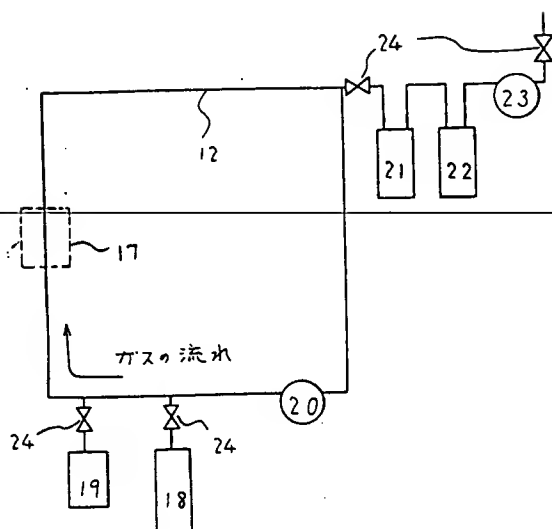
1…励起光源、2…励起光、6…熱レンズ領域、7…プローブレーザー、8…プローブレーザー光、9、9A、9B…位置検出器、10…HFレーザー、12…配管、13…CaF<sub>2</sub>窓、14…接合

型受光器、16…UF<sub>6</sub>ガスとHFガスの混合ガス、24…ビームスプリッター、27、27A、27B…フッ素コーティングガラス窓、28、28A、28B…凹レンズ、29…参照ビーム、30…分析ビーム、31…データ処理装置、32…Fセンタレーザー、34…フッ素コーティングプラスチック窓、41…フッ素コーティングプリズム、42…フッ素コーティングビームスプリッター、43…ベロー。

代理人 弁理士 高橋明夫



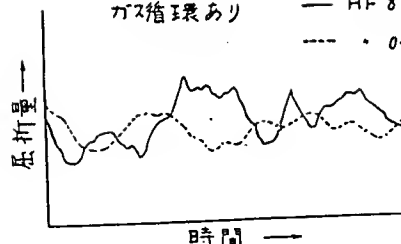
第 4 図



第 5 図

ガス循環あり

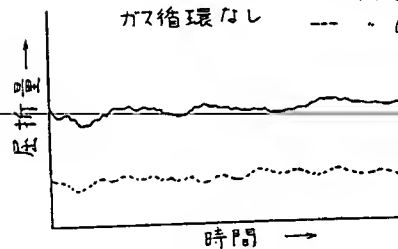
—  $HF 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$   
 ---  $0.8 \times 10^{-3}$



第 6 図

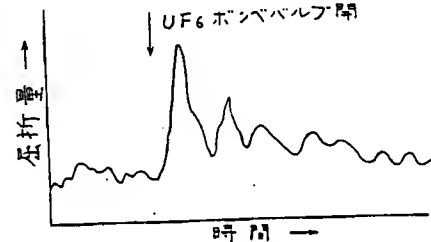
ガス循環なし

—  $HF 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$   
 ---  $0.8 \times 10^{-3}$

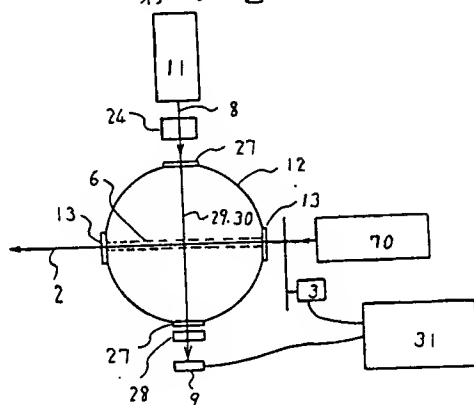


第 7 図

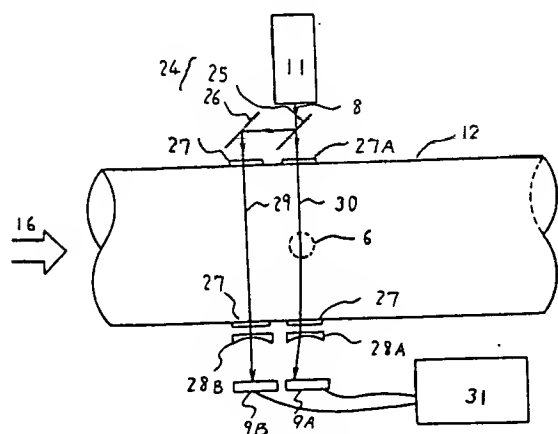
UF6 ボンベバルブ開



第 8 図



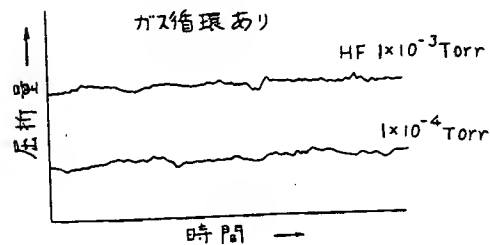
第 9 図



第 10 図

ガス循環あり

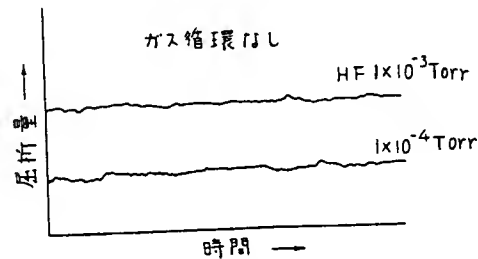
$HF 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$   
 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$



第 11 図

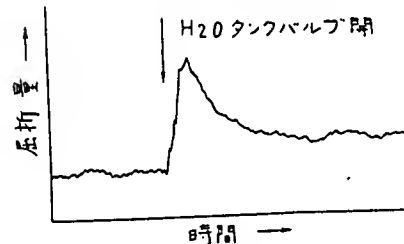
ガス循環なし

$HF 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$   
 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$



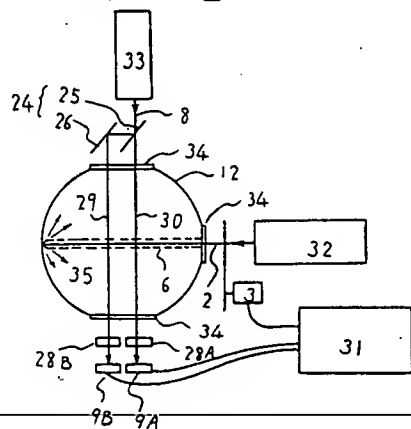
第 12 図

H2O タンクバルブ開

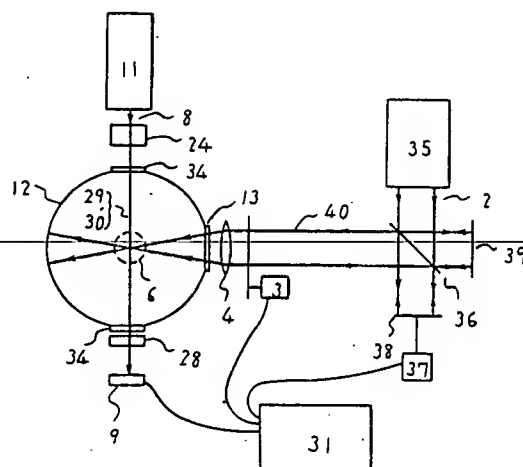




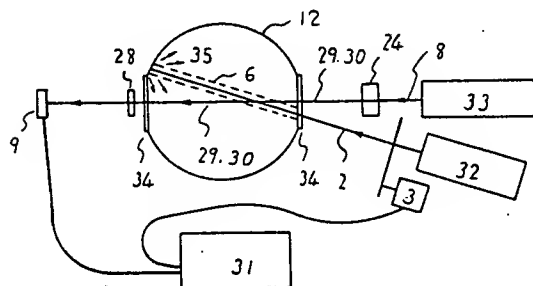
第 13 図



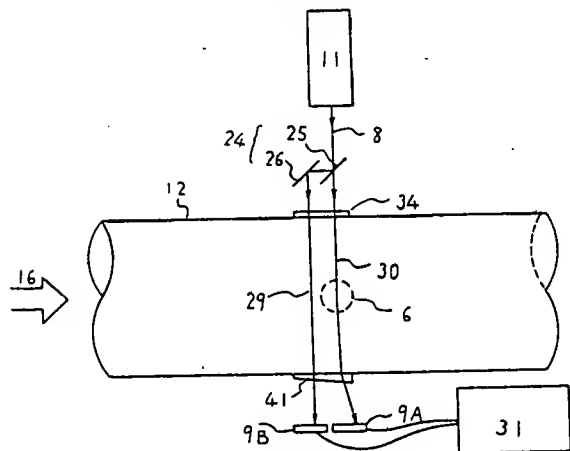
第 15 図



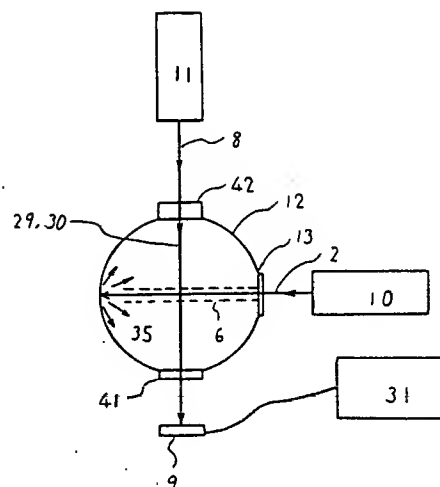
第 14 図



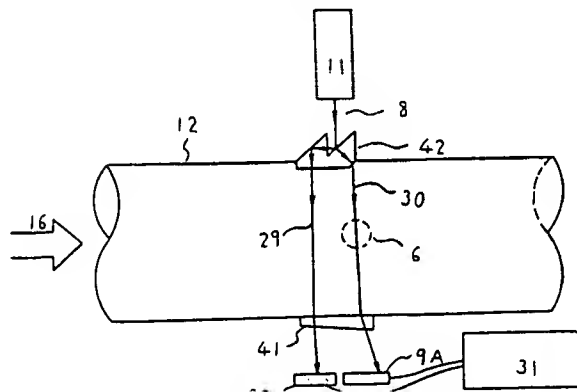
第 16 図



第 18 図



第 17 図



第 19 図

